UNTERSUCHUNGEN

ÜBER DAS

TITAN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 17. JULI 1906

VON

KARL G. P. RICHTER

AUS

PFORZHEIM

(BADEN).

ACAD. LIBRARY PUBL.

WÜRZBURG.

BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS.

1906.

Meiner geliebten Mutter

als kleine Abtragung meiner Dankesschuld.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt von Winter-Semester 1904/05 bis Sommer-Semester 1906 einschliesslich im chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung des

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Manchot.

Diesem meinem verehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für seine Ratschläge und Unterstützungen bei Anfertigung der Dissertation meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507204_0174

Allgemeiner Teil.

Die Stellung des Titans im periodischen System lässt gewisse Beziehungen seiner Eigenschaften einerseits zu Kohlenstoff und Silicium, andererseits zu Cer erwarten.

Die Beziehungen zu Cer sind offenbar diejenigen, die am meisten hervortreten, besonders in der Fähigkeit des Dioxyds (die wir bei der Kohlensäure und der Kieselsäure vergebens suchen) sich in saurer Lösung reduzieren zu lassen. Im Zusammenhang damit steht auch dessen Neigung zur Bildung verschiedener Oxydationsstufen:

$$Ti_2O_3 \longleftarrow TiO_2 \longrightarrow TiO_3$$

eine Eigenschaft, die ja dem Cer in noch viel höherem Grade zukommt.

Zieht man andererseits in Betracht, dass beim Zusammenbringen von Titanoxydul mit Alkalien Wasserstoff entwickelt wird, so ergibt sich eine gewisse Analogie mit dem Silicium; wenigstens hat man in Ermangelung von Gegengründen bei beiden Elementen nur die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten:

Entweder die Reaktion geht von der 3 wertigen Form aus nach der Gleichung:

$$2\,Ti(OH)_3 + 2\,HOH = 2\,Ti(OH)_4 + H_2$$

oder aber es besteht eine Verkettung der Silicium- bezw. Titan-Atome untereinander:

$$\begin{array}{ll} Si \equiv H_3 & Ti \equiv Cl_3 \\ | & | \\ Si \equiv H_3 & Ti \equiv Cl_3. \end{array}$$

Durch letztere Annahme wäre auch eine Beziehung zum Kohlenstoff gegeben.

Das bisher über das 3 wertige Titan bekannt Gewordene ist teils rein analytischer Natur,[1]) teils rein präparativ wie die Darstellung von Titanoxydulsalzen.[2])

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Wilhelm Manchot habe ich es deshalb unternommen, das Verhalten des 3 wertigen Titans gegen Oxydationsmittel zu untersuchen. Im Zusammenhang damit — im Sinne obiger Ausführungen — habe ich auch Versuche über die bisher noch wenig erforschten Titanverbindungen der Metalle angestellt.

Die auffallendste Eigenschaft des 3 wertigen Titans ist wohl die, dass seine Verbindungen begierig Sauerstoff aufnehmen. So gelingt es nach Knecht (l. c.) mit ihrer Hülfe sehr leicht, organische Farbstoffe wie Indigo in Leukokörper überzuführen. Ferner zeigte Pisani[3]), dass Titanoxydul durch Kaliumpermanganat quantitativ zu Titansäure oxydiert wird. Nach den vorliegenden Erfahrungen war es von vornherein wahrscheinlich, dass eine Substanz, die derartig oxydabel ist, bei der Behandlung mit Sauerstoffgas die Erscheinung der Sauerstoffaktivierung zeigen würde.

---

[1]) Knecht und Hibbert, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 166 u. 1549 (1903).

[2]) A. Stähler, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 4405.

[3]) Compt. rend. **59**, 298 (1864).

Von dieser Vermutung ausgehend, habe ich zunächst die Einwirkung von Sauerstoffgas auf Titanoxydul studiert. Schon beim Stehen an der Luft wird die anfangs schön blauviolette Lösung nach einem vorübergehenden Übergang in schmutzigbraun schliesslich wasserklar farblos, indem dabei Titansäure gebildet wird. Schüttelte ich aber energisch mit reinem Sauerstoff und bestimmte den Gasverlust (Exp. T. S. 36), so beobachtete ich eine Mehrabsorption von ca. 20%, die die durch Versuchsfehler nicht zu erklären war.

Es zeigte sich also schon bei diesen ersten Vorversuchen, dass das Titanoxydul mehr Sauerstoff umsetzte, als dem Übergang von $Ti_2O_3 \longrightarrow 2\,TiO_2$ entspricht.

Nimmt man die Reaktion in alkalischer Lösung vor, so bekommt man beim Ansäuern eine intensive Gelbfärbung, die Übertitansäure anzeigt. Beim Schütteln einer sauren Lösung mit Sauerstoffgas war direkt eine Gelbfärbung zu konstatieren.

Es entsteht nun die Frage: Wieviel Sauerstoffäquivalenten entspricht bei richtiger Versuchsanordnung der Mehrverbrauch? und andererseits: rührt dieser Mehrverbrauch her von der direkten Überführung des Titanoxyduls in Übertitansäure, oder ist diese nur ein sekundäres Produkt, entsteht also erst etwas Anderes, vielleicht Wasserstoffsuperoxyd, wie es Manchot und Herzog[1]) für das Cobaltocyankalium bewiesen und Engler[2]) für das Cerokarbonat aus den Mengenverhältnissen folgerte?

Um nun dem wahren Verlauf auf die Spur zu kommen, gibt es zwei Wege: entweder man isoliert das gebildete Zwischenprodukt, oder, ist dies unmög-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **33**, 1742 (1900).

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**, 2642 (1903) u. **37**, 49 (1904).

lich, so gibt man einen Acceptor zu, d. h. eine Substanz, die den aktivierten Sauerstoff an sich zu ziehen vermag.

Es gelang mir nun durch Anwendung einer grossen Menge gelöschten Kalks die Absorption auf gerade zwei Aequivalente zu steigern; höhere Werte wurden nie erreicht. (Exp. T. S. 34.)

Hieraus ergibt sich, dass die Übertitansäure nur sekundäres Produkt sein kann.

Denn erstens spricht dafür die Tatsache, dass es überhaupt gelang, durch den Kalk, der schwerlösliches Calciumsuperoxyd bildet, die Absorption auf ein Maximum zu steigern, während das mit Alkali nicht glückte, offenbar weil eine sekundäre Wirkung von Alkalisuperoxyd auf Titanoxydul einsetzt. Und zweitens müsste — und das ist noch wesentlicher — eine Umsetzung erfolgt sein nach der Gleichung:

$$2\ Ti_2O_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 4\ TiO_3$$

oder in Äquivalenten ausgedrückt:

$$\frac{Ti_2O_3}{2} + 3\frac{O}{2} \longrightarrow \frac{Ti_2O_6}{2}\ (= TiO_3)$$

d. h. 3 Äquivalente Sauerstoff müssten in Aktion getreten sein, während die Absorption immer gerade bei Zweien Halt macht.

Diese letzteren Überlegungen macht Engler (l. c.) eben auch für das Cerokarbonat geltend, wo es freilich nicht gelang, das Wasserstoffsuperoxyd zu isolieren.

Ich versuchte auch das Wasserstoffsuperoxyd direkt mit Kaliumpermanganat zu titrieren (Exp. T. S. 35), doch erhielt ich etwas zu niedrige Resultate, weil, wie ich mich durch einen direkten Versuch überzeugt

habe, mit Titanoxyd versetztes Wasserstoffsuperoxyd mit übermangansaurem Kalium nicht sehr scharf reagiert.

Eine Bestätigung obiger Annahme erhielt ich durch Messung des beim Kochen mit Alkali aus einer Titanoxydulsalzlösung entwickelten Wasserstoffs (Exp. T. S. 35), ein Verfahren, das Manchot und Herzog (l. c.) schon beim Kobaltocyankalium erprobt hatten. Es entwickelte sich nämlich ein dem absorbierten Sauerstoffvolum gleiches Wasserstoffvolum, entsprechend der Gleichung:

$$2\ Ti(OH)_3 + 2\ HOH \longrightarrow 2\ Ti(OH)_4 + H_2$$

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2.$$

Es ist also in diesem Fall die Annahme gesichert, dass primär Wasserstoffsuperoxyd entsteht und kein Peroxyd des Titans.

Trifft man nun keine Vorsichtsmassregeln, so wirkt das Wasserstoffsuperoxyd sekundär weiter auf noch unverändertes Oxydul im Sinne der Gleichung:

$$Ti_2O_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2\ TiO_2 + H_2O.$$

Arbeitet man aber mit grossem Sauerstoffüberschuss, oder — noch besser — entzieht man anfangs das Wasserstoffsuperoxyd der Weiterreaktion bis alles Titan in die Oxydform übergeführt ist, so tritt eine andere sekundäre Erscheinung auf:

$$TiO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + TiO_3.$$

Es bildet sich also dann tatsächlich das Peroxyd Übertitansäure, aber erst sekundär aus dem primär entstandenen Wasserstoffsuperoxyd.

Auch mit Acceptoren wurden Versuche angestellt (Exp. T. S. 36), mit Mohr'schem Salz und arsenig-

saurem Alkali, die ebenfalls einen starken Mehrverbrauch zeigten. Doch wurde von einer genaueren Untersuchung in dieser Richtung Abstand genommen, da die oben beschriebenen Resultate zur eindeutigen Erklärung des Reaktionsverlaufs vollauf genügen.

Ich experimentierte nun auch mit einem anderen oxydierenden Gas, nämlich mit Stickoxyd, um festzustellen, ob auch hier Wasserstoffsuperoxyd entsteht. (Exp. T. S. 37.)

Doch in saurer Lösung war überhaupt keine Wirkung zu konstatieren, die Flüssigkeit blieb blauviolett. obgleich über eine halbe Stunde geschüttelt wurde, und das Gasvolum zeigte nicht die kleinste Verringerung. In alkalischer Lösung fand eine Oxydation statt, aber in ganz anderer Weise. Es wurde zwar eine geringe Mehrabsorption beobachtet, die aber als auf Versuchsfehlern beruhend erkannt wurde. Auch liess sich beim Ansäuern keine Gelbfärbung beobachten, die doch hätte erscheinen müssen, wenn irgendwie Sauerstoff aktiviert worden wäre.

Engler[1]) scheint also Recht zu haben, wenn er die Autoxydationserscheinungen auf der Anlagerung molekularen Sauerstoffs beruhen lässt.[2]) Denn sonst wäre nicht einzusehen, warum Wasserstoffsuperoxyd nur mit gasförmigem Sauerstoff und nicht auch mit Stickoxyd entsteht.

---

[1]) Engler und Weissberg, kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation 1904 S. 47. (Vieweg.)

[2]) Z. B. in den beiden obenerwähnten Fällen.

$$\begin{array}{l} O- \\ | \\ O- \end{array} \begin{array}{l} HOH \\ + \\ HOH \end{array} \begin{array}{l} +\ -Co(OH)_2 \\ \\ +\ -Co(OH)_2 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} O- \\ | \\ O- \end{array} \begin{array}{l} HOH \\ + \\ HOH \end{array} \begin{array}{l} +\ -Ce(OH)_3 \\ \\ +\ -Ce(OH)_3. \end{array}$$

Nur mit Hülfe der Engler'schen Annahme ist die Verschiedenartigkeit der beiden Vorgänge erklärlich, was sofort zu ersehen, wenn wir den Vorgang in Formeln ausdrücken:

Für Sauerstoff:

$$\begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O- \\ | \\ O- \end{matrix} + \begin{matrix} H-OH \\ H-OH \end{matrix} + \begin{matrix} Ti(OH)_3 \\ Ti(OH)_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O-H + Ti(OH)_4 \\ | \\ O-H + Ti(OH)_4 \end{matrix}$$

Für Stickoxyd:

$$2\,NO \rightarrow N_2O + O< + \begin{matrix} H-OH \\ H-OH \end{matrix} + \begin{matrix} Ti(OH)_3 \\ Ti(OH)_3 \end{matrix} \rightarrow N_2O + H_2O + \begin{matrix} Ti(OH)_4 \\ Ti(OH)_4 \end{matrix}$$

Ähnliche Aktivierungserscheinungen wie sie bei der Autoxydation beobachtet werden, treten nach Manchot und Wilhelms [1]) auch bei Einwirkung von Permanganat, Bichromat und anderen Oxydationsmitteln auf. Im Anschluss an die im Vorstehenden beschriebenen Autoxydationsversuche habe ich daher die Wirkung von Chromsäure und Übermangansäure auf Titanoxydulsalzlösungen studiert.

Mit Kaliumpermanganat fand ich schon bei einem rein qualitativen Versuch eine Eigentümlichkeit der erwarteten Art.

Ich stellte eine Mischung her von Übermangansäure und Chlorwasserstoff, die so verdünnt war, dass eine merkliche Veränderung in dem Sinne:

$$HMnO_4 + 5\,HCl \rightarrow MnO + 3\,H_2O + 5\,Cl$$

auch nach längerem Stehen noch nicht zu bemerken war. In dem Moment aber, als ich diesem Gemisch eine reduzierte Titanlösung zusetzte, trat intensiver Chlorgeruch auf. Es war also hierin ein deutliches

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. **325**, 105 (1902).

Zeichen dafür zu erblicken, dass die primäre Reaktion nicht dem glatten Übergang von Ti_2O_3 in TiO_2 entspricht. Im Gegenteil, es wurden anscheinend auch hier wieder Sauerstoff aktiviert. In welchen Mengenverhältnissen dies geschieht, wollte ich nun mit Hülfe eines Acceptors ermitteln.

Unter Acceptor versteht man eine Substanz, die befähigt ist, den aktivierten Sauerstoff aufzunehmen, ehe er Gelegenheit hat, auf noch unversehrtes Oxydul einzuwirken. Dabei müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

Der Acceptor muss sich von dem aktivierten Sauerstoff schneller oxydieren lassen als das Oxydul und er darf während der Versuchszeit mit dem Oxydationsmittel selbst direkt nur unmerklich reagieren. Ferner soll das von dem Acceptor durch Sauerstoffaufnahme gebildete Produkt seinerseits direkt auf noch unverändertes Oxydul möglichst wenig einwirken.

Diese Bedingungen erfüllte bei den nunmehr mit Übermangansäure angestellten Versuchen die Weinsäure vollständig. (Exp. T. S. 33.)

Es stellte sich nun heraus, dass die verbrauchte Permanganatmenge (die unverbrauchte wurde jodometrisch bestimmt) nicht der Oxydation von Ti_2O_3 zu 2 TiO_2 entspricht, und zwar derart, dass nicht ein Äquivalent, sondern drei umgesetzt wurden

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Chromsäure (Exp. T. S. 28.):

Bringt man sie mit Jodwasserstoff in solcher Verdünnung zusammen, dass die beiden Agentien nur ganz allmählich direkt aufeinander einwirken, und gibt hierzu eine reduzierte Titanlösung, so wird augenblicklich eine grosse Menge Jod frei, die sich mit Thiosulfat titrieren lässt. Der Jodwasserstoff wirkt

also hier als Acceptor und bewährte sich auch bei den quantitativen Versuchen: Die Grösse der direkten Umsetzung von Jodwasserstoff mit Chromsäure wurde ermittelt und wo nötig in Abzug gebracht, die Einwirkung von aktiviertem Sauerstoff auf Titanoxydul wurde durch die geringe lokale Konzentration des letzteren infolge langsamen Zutropfens unter starkem Rühren fast total zurückgedrängt, und Kontrollversuche zeigten, dass die sonst stattfindende Reaktion zwischen Jod und 3 wertigem Titansalz

$$4\ TiCl_3 + 4\ J \rightarrow 3\ TiCl_4 + TiJ_4$$

durch die Tiefhaltung der Temperatur praktisch vollständig unterdrückt wird.

Auch hierbei konnte eine Umsetzung von 3 Äquivalenten konstatiert werden; denn 2 Äquivalente Jod wurden durch Titration ermittelt und 1 Äquivalent beansprucht die Titanoxydation.

Dies Resultat lässt sich nun zunächst ganz einfach insofern zur Erklärung des Vorganges heranziehen, als der Sauerstoffverbrauch einem primären Übergang des Oxyduls in die Übertitansäure entspricht:

$$\frac{Ti_2O_3}{2} + 3\,\frac{O}{2} \rightarrow TiO_3$$

und diese Übertitansäure würde eben wieder zerfallen, das eine Mal mit Titanoxydul, das andere Mal mit Jodwasserstoff:

1. $TiO_3 + Ti_2O_3 \rightarrow 3\ TiO_2$
2. $TiO_3 + 2\ HJ \rightarrow TiO_2 + H_2O + 2\ J$

wie tatsächlich auch die Übertitansäure nach Piccini[1]) mit Jodwasserstoff glatt reagiert. Ich konnte aber

[1]) Gazz. chem. **12**, 151.

trotz wiederholter Versuche mit Chrom- bezw. Übermangan-Säure immer nur eine Oxydation zur vierwertigen Form konstatieren, die Flüssigkeit entfärbte sich und eine Gelbfärbung trat nicht ein, und die vierwertige Form reagiert erst recht nicht. Ferner lässt sich nicht recht einsehen, warum, wenn die Übertitansäure überhaupt entsteht, diese nicht auch unter gewöhnlichen Umständen entsteht, da sie ja gar nicht so unbeständig ist. Entsteht sie doch mit Wasserstoffsuperoxyd gerade in saurer Lösung auch bei starker Verdünnung.

Sollte es aber doch einmal gelingen, eine Gelbfärbung bei einem derartigen Prozess zu konstatieren, so würde das meiner Ansicht nach nichts Anderes bedeuten, als dass Titandioxyd als Acceptor für aktivierten Sauerstoff gedient hat. Mit gewöhnlichem Sauerstoff reagiert es ja gar nicht.

Nun haben Manchot und Wilhelms (l. c.) beim Eisen auch einen Verbrauch von drei Äquivalenten festgestellt, bei einem Element, wo ein diesem Mehrverbrauch entsprechendes Oxyd (Fe_2O_5) sich bisher nicht gewinnen liess. Betrachtet man nun die Tatsache, dass das gleiche Oxydationsmittel auf Oxydulverbindungen verschiedener Elemente, nämlich des Eisens einerseits, des Titans andrerseits, angewandt, gleichviel Äquivalente umsetzt, und dass ausserdem qualitativ eine Analogie der durch Übermangansäure, Chromsäure und Sauerstoffgas hervorgerufenen Erscheinungen besteht, so darf man hierin wohl eine Analogie dieser drei Oxydationsmittel unter einander erblicken.

Was nun das diesen 3 Oxydationsmitteln Gemeinsame ist, lässt sich zur Zeit nicht endgültig entscheiden. Es ist aber die Vermutung berechtigt, dass

diese Analogie durch eine gemeinsame Eigentümlichkeit des molekularen Baues dieser Oxydationsmittel bedingt ist, vielleicht derart, dass in der Chromsäure[1]) auch eine Verkettung der Sauerstoffatome vorliegt, wie man sie in dem Molekül des Sauerstoffgases als selbstverständlich annehmen muss. Es folgt daraus zwanglos, dass beim Stickoxyd, das nur ein Sauerstoffatom im Molekül enthält, eben solche auf Verkettung beruhende Erscheinungen nicht auftreten können, wie ich auch tatsächlich bei der Oxydation des Titanoxyduls mit Stickoxyd keine Aktivierungserscheinung beobachten konnte.

Infolge der Beschäftigung mit den Titanoxydulverbindungen lag es sehr nahe, sich mit der Frage zu beschäftigen, worauf deren ungesättigter Zustand eigentlich beruht. Wie schon eingangs erwähnt, kann man in den Verbindungen des Titanoxyduls entweder ein dreiwertiges oder zwei aneinandergekettete vierwertige Titanatome annehmen. In der Absicht, in dieser Richtung weiter vorzudringen, habe ich die Einwirkung der verschiedenen Metalle im Schmelzfluss auf Kaliumtitanfluorid studiert.

Zunächst dachte ich an einen Titanwasserstoff, der analog wäre dem Silicoäthan und experimentierte mit Natrium, Magnesiumpulver und Aluminiumfeile. Aber auch mit Magnesium konnte ich keine Analogie zu Silicium konstatieren, da sich kein Titanwasserstoff isolieren liess. Als Nebenprodukt beobachtete ich dabei Titanstickstoff. (Exp. T. S. 40 u. 42).

Nun war es Manchot und Kieser[2]) gelungen, mit Hülfe von Chrom Aluminiumsilicide herzustellen, die eine Siliciumverkettung als sicher annehmen

[1]) Manchot, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1352.

[2]) Liebigs Ann. d. Chem. **337**, 353 (1904) und **342**, 356 (1905).

lassen. So versuchte ich es denn mit Hülfe des Chroms und Urans in Gegenwart von Aluminium analoge Doppeltitanide herzustellen. (Exp. T. S. 43). Ich bekam in beiden Fällen auch krystalline Körper, es gelang mir aber nicht, sie einwandfrei d. h. mit unverletzter Krystallform zu isoliern.

Aus einer Schmelze mit Siliciumfluorid + Titandioxyd + Aluminium (Exp. T. S. 38) erhielt ich ein krystallines Präparat, das neben Silicium auch Titan und Aluminium enthielt. Bei der Entfernung des freien Siliciums mit Natronlauge wurde aber das gesammte Produkt zerstört.

Bei weiteren Versuchen brachte ich das Titansalz mit Aluminium allein zusammen (und zwar in Stücken, bei den Versuchen auf Titanwasserstoff hatte ich Pulver verwendet) und es gelang endlich nach umständlichen und schwierigen Reinigungsversuchen, einen einheitlichen wohl charakterisierten Körper darzustellen. Ich erhielt ein Aluminiumtitanid, dem ich auf Grund der Analysenresultate die Form Al_3Ti gebe.

Es ist mir also geglückt, das von Wöhler[1]) schon 1860 erwähnte „Titanaluminium“ zu gewinnen. Aber Wöhler erhielt zunächst nur ein siliciumhaltiges Präparat und gibt für den siliciumfreien Körper, von dem „eine Analyse zu der Formel Al_3Ti führte“, und den „H. Michel in mikroskopischen quadratischen Tafeln erhielt“, keine genauere Darstellungsmethode an, auch keine analytischen Daten. Ob er auf die gleiche Weise wie das siliciumhaltige Präparat, das Wöhler zuerst dargestellt hatte,[2]) aus einer „porösen, schwarz und bläulich gefärbten Schlacke“ herauspräpariert wurde, ist nicht angegeben; jeden-

[1]) Liebigs Ann. d. Chem. **115**, 105.
[2]) Liebigs Ann. d. Chem. **113**, 248.

falls spricht Wöhler nirgends von einem Regulus, während es mir gelang, diese Verbindung als Krystalleinlagerung eines wohlgeformten Regulus einwandfrei darzustellen, und zwar direkt ohne Siliciumgehalt.

Dass bei den Wöhlerschen Versuchen ein wohlgebildeter Regulus nicht erhalten wurde, ist von Bedeutung für die Beurteilung der Frage, ob seine Verbindung ein einheitlicher Körper war oder ob seine Analyse mehr zufällig auf die Werte für Al_3Ti stimmte.

Aus der Theorie des Massenwirkungsgesetzes folgt, dass die Zusammensetzung solcher Schmelzprodukte von den relativen Mengenverhältnissen im Schmelzfluss abhängen muss; die Erfahrung bestätigt diese Folgerung. Offenbar kann von einem einheitlichen Gleichgewicht bei inhomogen gesinterten Massen, wie Wöhler sie beschreibt, kaum die Rede sein. Dagegen muss in den von mir dargestellten Regulis ein bestimmtes Gleichgewicht in normaler Weise sich einstellen. Und zwar ist man auf Grund der Zusammensetzung dieser Reguli — wegen der grossen Menge Aluminium gegenüber dem wenigen Titan — zu der Annahme berechtigt, dass eine Abdissoziation von gebundenem Aluminium eben wegen des grossen Aluminiumüberschusses nur noch in verschwindend kleinem Betrag stattfinden kann, d. h. praktisch ausgeschlossen ist.

Die Zusammensetzung eines Regulus ergibt sich annähernd durch folgenden Überschlag:

Bei der einen Schmelze (Exp. T. S. 47/48) die zweimal im Ofen war und deshalb viel Aluminium durch Oxydation verlor, waren angesetzt:

4,8 g Ti (in Gestalt von 24 g = $^1/_{10}$ Mol. K_2TiF_6)
20 + 30 g Al.

Bei vollständiger Umsetzung:

$$3\ TiO_2 + \mathbf{4\ Al} = 2\ Al_2O_3 + \mathbf{3\ Ti}$$

also 1 Mol. Ti = $^4/_3$ Mol. Al und vollständiger Aufnahme des Titan in den Regulus hätte dieser (50,0 – 3,6 + 4,8 =) 51,2 g wiegen müssen. Sein tatsächliches Gewicht war 42,5 g, entsprechend einem Aluminiumgehalt von 88,7 %.

Bei einer anderen Schmelze (Exp. T. S. 48) waren die Verhältnisse noch günstiger; denn es war bestenfalls ein Regulus von (45,5 — 3,6 + 4,8) = 46,7 g und ich erhielt einen solchen von 46,5 g entsprechend einem Aluminiumgehalt von 89,7 %.

Dieser Aluminiumgehalt von 88,7 % bezw. 89,7 % ist wahrscheinlich noch zu gering angesetzt, weil sicher nicht alles Titan (ca. 10 %) reduziert und in den Regulus aufgenommen wurde.

Bei der erstgenannten Schmelze zeigte sich auch zur Evidenz, dass sich nur mit grösserem Aluminiumüberschuss ein einheitlich charakterisierter Körper darstellen lässt.

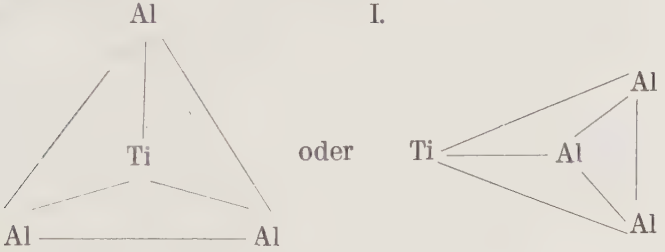
Es fragt sich nun noch, ob die Verbindung frei von ungebundenem Aluminium ist. In dieser Hinsicht sei hervorgehoben, dass die krystallisierte Substanz von einheitlichem Aussehen ist und dass dieselbe aus einem homogenen Regulus von mindestens 89,7 % Aluminiumgehalt herausgearbeitet wurde. Da nun der Aluminiumgehalt dieser krystallisierten Substanz nur 62,8 % beträgt, so würde es ganz unverständlich sein, dass einzelne Partikelchen des Regulus einen so viel höheren Titangehalt besässen (37,2 statt ca. 10 %), ausser wenn eine chemische Verbindung vorliegt.

Versucht man nun auf Grund der empirischen Formel der Substanz (Al_3Ti) sich ein Bild von ihrer

Struktur zu machen, so sind folgende Momente zu berücksichtigen:

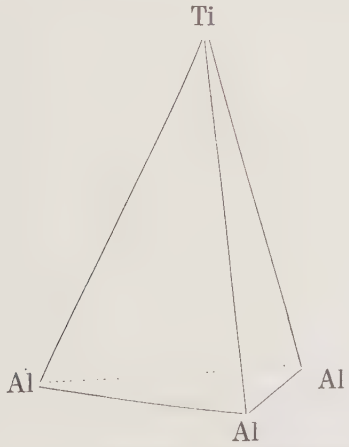
Zunächst ist hervorzuheben, dass beim Auflösen der Substanz mit Säuren auch in der Kälte eine blaue Lösung resultiert[1]); es folgt daraus, dass die Verbindung ein d r e i wertiges Titanatom (Formel I) oder, in dem Sinne der am Eingang skizzierten Erwägungen, 2 aneinander gekettete Titanatome (Formel II) enthalten muss:

I.



II. $Al_3Ti - TiAl_3$

Die I. Formel lässt sich im Raum durch eine pyramidale oder tetraedische Formel übersichtlicher darstellen:



[1]) Eine weitere Reduktion ist unmöglich, wie aus den Analysenangaben S. 45 u. 46 ersichtlich.

Ich probierte noch, ob sich durch Messung des bei der Zersetzung mit Säuren oder Alkalien entwickelten Wasserstoffs hier ein weiterer Einblick gewinnen liesse. Ich erhielt bei der Zersetzung mit Säure 12, mit Alkali 13 Äquivalente Wasserstoff; dadurch wird also bestätigt, dass das Titan in dieser Verbindung jedenfalls in dem dem Oxydul entsprechenden Zustande vorliegt. Eine Entscheidung zwischen Formel I oder II lässt sich indessen nicht treffen; doch könnte man in der Analogie dieser Titanide mit den Siliciden eine Stütze für Formel II erblicken.

Ausserdem aber ergibt sich das immerhin merkwürdige Resultat, dass auf jeden Fall die Aluminiumatome mit einander verkettet sein müssen, wenn man überhaupt eine Strukturformel aufstellen will.

Experimenteller Teil.

Inhalts-Verzeichnis

des experimentellen Teils.

Seite

1. Darstellung der Titanoxydullösungen 27
2. Oxydationsversuche mit Chromsäure 28
3. „ „ Übermangansäure 32
4. Autoxydationsversuche 33
5. Schmelzversuch mit Titan und Silicium 38
6. „ „ Kaliumtitanfluorid und Magnesium . 39
7. „ „ „ „ Natrium . . 40
8. „ „ „ u. Aluminiumpulver . 42
9. Schmelzversuch zur Darstellung von Titanmetallen . . . 43
10. Darstellung von Aluminiumtitanid 45

1. Darstellung der Titanoxydullösungen.

Zu den zuerst behandelten Oxydationsversuchen benötigte man eine Lösung von bekanntem Gehalt einer bestimmten Reduktionsstufe des Titans. Zur Fixierung einer solchen Lösung benutzte ich die von Pisani angegebene Methode:

Reduktion von TiO_2 in schwefelsaurer Lösung mit Zink zu Ti_2O_3 und Rückoxydation mit Kaliumpermanganat.

Da sich die Richtigkeit der Oxydationsversuche sowohl, als auch der analytischen Ergebnisse der später angeführten Schmelzversuche auf dieser Titrationsmethode begründet, so habe ich sie auf ihre Genauigkeit nachgeprüft. Dabei fand ich, dass es für das Resultat belanglos ist, ob mit Permanganat oder mit Bichromat rückoxydiert wird, und dass Titration und Gewichtsanalyse gut übereinstimmen.

Z. B.: 25 cm^3 schwefelsaure Ti-Lösung enthielten entsprechend d. Abdampfrückstand: 0,1481 g TiO_2 im Mittel
entsprechend der Titration: 0,1475 g „ „ „

Es wurde also eine schwefelsaure Titansäurelösung hergestellt, von der immer das für je einen Versuch nötige Quantum reduziert wurde.

Bei Behandlung mit Zink ist es nötig, längere Zeit auf kleiner Flamme zu erhitzen, aber nur bis zum beginnenden Sieden, weil sonst durch Hinaufspritzen der Lösung leicht Fehler entstehen können. Nach längstens 2 Stunden ist die Reduktion beendigt, was leicht daran zu erkennen ist, dass die Flüssigkeit dann klar purpurviolett ist, während sie vorher schmutzig-bräunlich erschien (wie noch nicht abgeklärter Rotwein). Bei der leichten Oxydierbarkeit der

Ti_2O_3-Lösung muss darauf geachtet werden, dass sie überhaupt nicht oder gar noch warm mit der Luft in Berührung kommt. Darum wurde sie in einer Wasserstoff-Atmosphäre abgekühlt, mit Wasser verdünnt und durch eine geeignete Vorrichtung in einem Bichromat- resp. Permanganat-Überschuss hineingespült.

2. Versuche mit Chromsäure.

Ich bereitete eine stark verdünnte Lösung von Chromsäure, als Oxydans, und Jodwasserstoff, als Acceptor, durch Zusammengeben von Kaliumbichromat Kaliumjodid und Schwefelsäure, und zwar in der Weise: Die ganze zur Verdünnung nötige Wassermenge wurde gut gekühlt und dabei durch ein Rührwerk sehr stark umgerührt; dann wurde Bichromat und Schwefelsäure zugesetzt, und wenn die gewünschte niedrige Temperatur sich eingestellt hatte, Jodkali und Stärkelösung; und sofort dahinterher liess ich die reduzierte Titanlösung unter der Flüssigkeitsoberfläche innerhalb 2—3 Minuten ganz allmählich zufliessen. Dabei wurde folgendes Resultat erhalten:

Flüssigkeitsvolumen 2500 cm^3.

Ein Äquivalent Sauerstoff entspricht auf 100 cm^3 Titanlösung bei Nr. 1—4 59,0 cm^3 Thiosulfat, bei Nr. 5—12 27,4 cm^3 Thiosulfat. 10 cm^3 Bichromat ($^1/_{10}$ normal in Bezug auf $^1/_2$ O) = 8,6 cm^3 Thiosulfat.

Nr.	Temperatur	Schwefelsäure (98 in 1000) in cm³	1/10 Bichromat	2/10 KJ	Titan in cm³	Thiosulfat	
						gefunden	berechnet für 2 J
1	10°	50	30	25	10	11,05	11,8
2	„	„	„	„	„	11,05	„
3	„	„	„	„	„	10,9	„
4	0°	„	„	„	„	11,6	„
5	0°	50	30	25	10	5,2	5,5
6	„	50	30	30	18	8,3	9,8
7	„	60	35	30	25	12,7	13,7
8	„	50	30	30	27	13,1	14,8
9	„	40	50	50	20	10,6	11,0
10	„	40	50	50	30	15,8	16,4
		Bichromat zum Titan fliessend:					
11	0°	50	30	30	30	11,2	16,4
12	„	„	„	„	„	11,8	„

Der ganze Versuch dauerte ca. 4—5 Minuten. Die während dieser Zeit auf die direkte Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff zu rechnende Jodmenge konnte bei Nr. 1—8 ganz vernachlässigt werden; bei Nr. 9 und 10, wo sie wegen der Vermehrung des Jodkaliums ein wenig grösser ist,

wurde sie auf Grund von Kontrollversuchen mit 0,4 cm^3 in Abzug gebracht.

Die Geschwindigkeit dieser direkten Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff hängt, ausser von der Konzentration dieser beiden Agentien, auch von der Menge der zugesetzten Säure ab. Deshalb wurde letztere so bemessen, dass ihre Wirkung gegenüber der Wirkung des Titans verschwindet. Der Säuregehalt der Titanlösung liess sich durch Titrieren vor und nach der Reduktion, bei welcher ja Säure verbraucht wird, bestimmen und wurde bei der Abmessung der zuzusetzenden Schwefelsäure berücksichtigt. Es ist in der unter „Schwefelsäure" aufgeführten Zahl mit eingerechnet.

Die Versuche zeigen, dass zwei Äquivalente Jod auftreten, im Ganzen also von einem Atom Titan drei Äquivalente Sauerstoff umgesetzt werden.

Diese Anzahl von Äquivalenten bleibt bei einer erheblichen Vermehrung des Jodwasserstoffes (Nr. 9 und 10) unverändert und ist unabhängig von der überschüssig angewandten Chromsäure.

Die Differenz zwischen theoretischem und gefundenem Wert ist daraus zu erklären, dass ein kleiner Teil desjenigen Sauerstoffs, welcher auf Jodwasserstoff übertragen werden sollte, von noch nicht oxydiertem Titan in sekundärer Reaktion verbraucht wird. Setzt man nämlich nicht das Titan, sondern das Bichromat als letztes Agens dem System zu, so kann man die Menge des frei werdenden Jods erheblich herabdrücken (Nr. 11 und 12).

Eine im gleichen Sinne wirkende Reaktion ist in vorliegendem Falle zu befürchten auch noch nach der Übertragung des Sauerstoffs auf das Jodkali, weil Titanoxydul auch durch das nun freie Jod allmählich

oxydiert werden kann. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob die letztgenannte Reaktion hier einen so grossen Betrag erreichen kann, dass unsere Jodwerte als wesentlich durch sie erniedrigt anzusehen wären. Das Titanoxydul reagiert aber viel schneller mit Chromsäure als mit Jod, andernfalls könnte ja überhaupt kein Jod frei werden. Es befindet sich beim Eintritt in die Flüssigkeit somit nur einen kurzen Moment mit dem Jod zusammen, dessen Konzentration erst allmählich zunimmt.

Um nun darüber keinen Zweifel zu lassen, stellte ich folgende Kontrollversuche an:

Ein Flüssigkeitsvolumen von 2500 cm³ enthielt 40 cm³ Schwefelsäure (98 g in 1000 cm³), 50 cm³ $^1/_{10}$ normale Bichromatlösung, 45 cm³ $^1/_5$ normale Kaliumjodidlösung. Von den sonst verwendeten Lösungen entsprachen 10 cm³ einer $^1/_{10}$ Normallösung, bezogen auf $^0/_2 = 1$:

13,0 cm³ Titanlösung = 10 cm³ Permanganat = 8,4 cm³ Thiosulfat = 9,8 cm³ Jodlösung.

Es ergab sich:

Lfd. Nr.	Temperatur	Jodlösung = Thiosulfat	Titanlösung = Thiosulfat berechnet auf 2 Äquiv.	Thiosulfatverbrauch gefunden	Thiosulfatverbrauch zu erwarten	Differenz
13	ca. 15°	5 = 4,3	9,75 = 12,6	12,2	16,9	4,7
14	ca. 10°	6 = 5,0	9,75 = 12,6	14,8	17,6	2,8
15	ca. 5°	5,5 = 4,7	12,0 = 15,5	18,0	20,2	2,2
16	ca. 1°	5,5 = 4,7	8,0 = 10,3	13,7	15,0	1,3
17	0°	5 = 4,3	9,75 = 12,6	15,9	16,9	1,0

Dadurch wird doch offenbar bewiesen, dass diese Reaktion unter den Versuchsbedingungen keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat hat. Namentlich, wenn das Titan, wie bei den obigen Versuchen vor dem Zugeben auf etwa das 20-fache Volumen Wasser verdünnt war und bei 0° gearbeitet wurde, wie bei Versuch 16 und 17, fielen die Resultate auch nicht anders aus wie bei 1—10. Die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Wert war nicht grösser als dort; und doch hatte ich hier von Anfang an eine Jodkonzentration, die bei den Versuchen 1 - 10 frühestens nach dem ersten Drittel der Versuchszeit eintrat.

3. Versuche mit Übermangansäure.

In gleicher Weise versuchte ich es nun mit Übermangansäure als Oxydans und Weinsäure als Acceptor. Dabei wurde ein abgemessenes Quantum Permanganat zugesetzt, wovon das nicht verbrauchte schliesslich zurücktitriert wurde. An Schwefelsäure wurde nur die in der Titanlösung enthaltene zugesetzt (1 cm^3 Titanlösung enthält 1 cm^3 15%ige Schwefelsäure. Im übrigen wurde unter den nämlichen Bedingungen wie mit Chromsäure gearbeitet (starkes Rühren und gute Abkühlung).

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

10 cm^3 Titanlösung = 5,5 cm^3 Permanganat
= 0,342 cm^3 Normallösung (bezogen auf $^1/_2$ O).

Nr.	Eiswasser in cm³	Weinsäure in g	Titan in cm³	Permanganat		
				angewandt	verbraucht	berechnet für 3 O_2
1	4000	50	7,5	20	11,1	12,3
2	„	„	„	„	11,2	„
3	„	„	„	„	11,4	„
4	8000	100	20	40	29,4	33,0
5	„	„	„	35	29,4	„

Die direkte Reaktion zwischen Weinsäure und Permanganat konnte, wie Kontrollversuche zeigten, ganz vernachlässigt werden.

Aus der obigen Zusammenstellung geht hervor — mit einer Annäherung, welche über die Zahl der Äquivalente keinen Zweifel lässt, — dass **ein** Titanatom **drei** Äquivalente Sauerstoff umsetzt, indem es ein Äquivalent selbstverbraucht und zwei auf die Weinsäure überträgt.

4. Autoxydationsversuche.

Für diese Versuche bediente ich mich einer vorrätig gehaltenen Lösung von Titansesquioxyd, welche durch Reduktion einer schwefelsauren TiO_2-Lösung mit Zink bereitet war. Auch kam eine salzsaure Lösung, hergestellt durch Umsetzen der schwefelsauren Lösung mit Chlorbaryum zur Anwendung. Diese Lösungen sind an der Luft sehr veränderlich, behalten aber in einer Flasche, welche mit Wasserstoff stets vollständig gefüllt gehalten wird, ihren Titer selbst

wochenlang bei, wie auch Knecht und Hibbert (l. c.) angeben. Auf die Vorratflasche wurde eine Messbürette direkt aufgesetzt. Die in der Bürette verbleibende Lösung oxydiert sich rasch, man spülte deshalb die Bürette vor jeder Probenahme mit der Lösung aus.

Das Absorptionsgefäss, in welchem ein ziemlich dicker Kalkbrei sich befand, wurde mit Sauerstoff gefüllt. Um eine Oxydation des Titans vor der Vermischung mit Alkali zu verhindern, brachte man in das mit der Gasbürette verbundene Absorptionsgefäss, welches den Kalk enthielt, ein mit der Titanlösung beschicktes Reagensglas und überschichtete das Titan mit flüssigem Paraffin oder noch besser mit verdünnter Schwefelsäure, wobei man behufs Verkleinerung der Oberfläche das Reagensglas oben stark verengte.

Nr.	Titan in cm^3	Temperatur	Druck in mm	Absorption	
				gefunden	berechnet für 2 Aequiv. Sauerstoff
1	40	16°	746,2	15,3	16,4
2	40	17°	748	16,0	16,4
3	20	15°	751,4	16,9	17,4
4	20	13,3°	759,4	17,0	17,1
5	20	16°	753,8	17,4	17,4

Nr. 1 und 2 sind Versuche mit salzsaurer Lösung. Gehalt: 53,4 cm^3 reduzierte Titanlösung reduzierten 10,0 cm^3 Eisenchlorid[1]) (Normalitätsfaktor 0,1789).

[1]) Einstellung vergl. Knecht und Hibbert. Berichte **36**, 1550 (1903).

Nr. 3 bis 5 sind Versuche mit schwefelsaurer Lösung. Gehalt: 10 cm^3 reduzierte Titanlösung verbrauchten bei jodometrischer Rücktitration 6,9 cm^3 Permanganat. (Faktor: 0,1039.)

Das Ende der Oxydation ist an der vollständigen Entfärbung des Niederschlages zu erkennen. Nach den vorstehenden Versuchen wird der ganze aufgenommene Sauerstoff quantitativ in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird also durch den Kalk total ausgefällt. Tatsächlich findet man es dementsprechend nur in dem Niederschlage, nicht in der über dem Kalk stehenden Flüssigkeit.

Die Titration des Wasserstoffsuperoxyds mit Permanganat lieferte ein etwas zu niedriges Resultat: statt eines erwarteten Verbrauchs von 13,8 cm^3 $\frac{n}{10}$-Permanganatlösung entsprechend der zugesetzten Titanmenge konnte ich nur einen solchen von 10,3 cm^3 konstatieren.

Dann wurde versucht eine andere Bestätigung für die Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds beizubringen. Schon beim Stehen in der Kälte entwickelt Titanoxydul mit Lauge allmählich Wasserstoffgas. In der Wärme geschieht dies sehr lebhaft und das hierbei produzierte Gasvolum muss, wenn obige Annahme richtig ist, gerade so gross sein, wie die zu erwartende Sauerstoffabsorption.

Der Versuch ergab das erwartete Resultat, wie der Vergleich mit den obigen Zahlen unmittelbar zeigt.

20 cm^3 der obigen schwefelsauren Titanlösung entwickelten beim Kochen mit Kalilauge einmal 17,2 cm^3, bei einem zweiten Versuche 17,4 cm^3 Wasserstoff bei 14° und 754,8 mm Druck, berechnet 17,2 cm^3.

Die Entwicklung war glatt in wenigen Minuten beendet.

Die saure Lösung entwickelt beim Kochen ebenfalls Wasserstoff, aber ungeheuer viel langsamer, verhält sich jedoch gegen Sauerstoff analog. Lässt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so wird sie zwar vollständig entfärbt; schüttelt man aber energisch mit Luft oder noch besser mit Sauerstoff, derart, dass die Oxydation der in Betracht kommenden Menge in etwa 10 Min. beendet ist, so erhält man eine sehr deutliche Gelbfärbung und eine Absorption, welche wiederum grösser ist, als einem Äquivalent Sauerstoff entspricht.

20 cm^3 der obigen reduzierten Titanlösung absorbierten 10,5 cm^3 statt der für ein Äquivalent berechneten 8,7 cm^3 Sauerstoff.

Noch grösser wird dieser Mehrverbrauch bei Gegenwart von Ferroammoniumsulfat, welches für sich allein in stark saurer Lösung während der Versuchszeit keine messbare Menge Sauerstoff aufnimmt. Als aber 20 cm^3 der obigen reduzierten Titanlösung bei Gegenwart von 8 g Ferroammoniumsulfat, gelöst in in 100 cm^3 10%iger Schwefelsäure, oxydiert wurden, betrug das absorbierte Volumen 12,6 cm^3 statt der für $^1/_2$ O berechneten 8,7 cm^3, und die vorher oxydfreie Eisenlösung enthielt jetzt viel Oxyd. Hier sei noch erwähnt, dass auch Absorptionsmessungen in Gegenwart von sehr viel arsenigsaurem Alkali — nach dem von Manchot[1]) beim Eisen angegebenen Verfahren — einen zwei Äquivalenten nahe kommenden Verbrauch ergaben; doch habe ich es, im Hinblick auf die oben beschriebenen Resultate, für unnötig gehalten, genauere Acceptorversuche dieser und der vorerwähnten Art anzustellen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **27.** 420.

Wie im allgemeinen Teil näher auseinandergesetzt, sollte nun ermittelt werden, ob die Wasserstoffsuperoxydbildung durch die Anlagerung molekularen Sauerstoffs bedingt ist, wie Engler annimmt.

Die dahingehenden Versuche mit Stickoxyd zeigten grosse Unterschiede gegenüber der Autoxydation. In saurer Lösung wirkt Stickoxyd überhaupt nicht oxydierend auf Titanoxydul ein, aber auch in alkalischer Lösung reagierte es nur sehr langsam damit, sodass erst nach einstündigem Schütteln ein Stillstand in der Absorption zu bemerken war, während man mit Sauerstoff nur weniger (ca. 20) Minuten bedurfte. Das Verfahren war folgendes:

Es kam wieder der beim Sauerstoff bewährte Kalkbrei in eine Schüttelflasche dazu in einem oben ausgezogenen Reagensrohr 20 cm^3 Titanlösung (= 15,8 cm^3 $KMnO_4$ Nf 0,0965) mit 30 cm^3 verdünnter H_2SO_4 überschichtet. Dann ergab sich bei einer Temperatur von 19,5° bei einem Barometerdruck von 753 mm eine Absorption von 41,4 cm^3; nun hatte ich allerdings nur 37,3 cm^3 berechnet, aber dabei ist nicht in Betracht gezogen, dass die 50 cm^3 Flüssigkeit im Reagensglas noch mit Stickoxyd abgesättigt werden mussten und dass als Sperrflüssigkeit diesesmal Quecksilber benutzt wurde, wo dann eine kleine Niveaudifferenz gleich mehrere Kubikzentimeter Gasvolumdifferenz ausmacht.

Auch qualitativ konnte beim Ansäuern keine Superoxydbildung beobachtet werden.

Das Resultat bestätigt also die erwähnte Annahme Englers. Hierüber ist Näheres im Allgemeinen Teil zu finden.

5. Versuch mit Titan nnd Silicium.

Ein dünnwandiger hessischer Tiegel wurde folgendermassen beschickt:

Zu unterst kam ein 2—3 cm dicker Belag Kochsalz, dann 39,5 g Kieselfluorkalium (K_2TiF_6) mit 4,8 g Titanoxyd (TiO_2) gut durchgemischt, und in die oberste Schicht dieses Gemenges eingebettet 44 g Aluminiumstücke.

Das Ganze wurde mit Kochsalz bedeckt und im Perrot-Ofen durchgeschmolzen.

Die zur Reduktion genügende Aluminium-Menge wäre 8,6 g; das Übrige wurde zugesetzt, um einen brauchbaren Regulus zu erhalten.

Dabei ist zu beachten, dass bei der hohen Temperatur des Schmelzofens das Titan sehr begierig ist, sich nicht blos mit Sauerstoff, sondern besonders auch mit Stickstoff zu verbinden. Dies zeigt sich, wenn man beim Erkalten, solange die Schlacke noch flüssig ist, den Deckel abhebt und Luft zutreten lässt. Dann sieht man bei allen Versuchen mit Titan, wie mit Geknatter rotviolette Gasflämmchen aus dem Schmelzfluss aufblitzen.

Darum ist bei der Beschickung des Tiegels das Kochsalz so dick oben aufzuschütten (3—4 cm hoch), dass es nicht während des Reaktionsverlaufs völlig verdampft und muss eventuell während des Versuchs erneuert werden.

Es resultierte ein Regulus von 42,2 g. Er wurde in ein Salzsäure-Bad gelegt (1 Volum-Teil konz. HCl + 9 Volum-Teilen H_2O), das von Zeit zu Zeit (immer nach 12 Stunden) erneuert wurde. Das Auslösungsprodukt war deutlich krystallinisch, aber mikrosko-

pisch nicht einheitlich, mit Silicium-Blättchen vermengt, und als nun diese mit NaOH entfernt wurden, resultierte ein derartig zerfressenes Präparat, dass von einer quantitativen Untersuchung abgesehen werden musste. Qualitativ waren nachweisbar Silicium und — nach dem Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure, worin sich der Körper leicht löst — auch Titan und Aluminium. (Auch in verdünnter Salzsäure, der man ein paar Tropfen konzentrierte zugesetzt, löste sich der Körper ziemlich rasch.)

6. Einwirkung von Magnesium auf Kaliumtitanfluorid.

Entsprechend den Versuchen von Moissan und Smiles (Annales d. Ch. et d. Ph. 7 série, t. XXVII. septembre 1902) stellte ich einen Versuch mit

24 g K_2TiF_6 (= $^1/_{10}$ Mol) und
10 g Mg-Pulver (= $^4/_{10}$ Mol)

Die vierfache molekulare Menge Magnesium wurde zugesetzt, entsprechend einer eventuellen Umsetzung nach der Gleichung:

$$TiO_2 + 4\,Mg = 2\,MgO + TiMg_2,$$

was dem grösstmöglichen Magnesiumverbrauch entspricht.

Es resultierte beim Erhitzen im Rössler-Ofen eine graue Sintermasse, die, zerstossen und mit verdünnter Salzsäure behandelt, ein schwarzes Pulver hinterlässt; dieses, unter Wasser aufbewahrt, geht schliesslich in weisse Flocken über, deren Titangehalt nachgewiesen wurde. Irgend etwas herauszuprä-

parieren gelang nicht. Ich versuchte nun, ob das Produkt analog wie das Magnesiumsilicid von Moissan und Smiles mit Salzsäure, Titan-Wasserstoff entwickelte. Es entstand ein Gas, das mit Luft verbrannt wurde. Das Verbrennungsprodukt wurde durch eine Flasche mit halbkonzentrierter Schwefelsäure gesaugt und damit gekocht; nach dem Abkühlen mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, liess die Flüssigkeit trotz der Empfindlichkeit dieser Reaktion keinen Titangehalt erkennen. Es war also nur Wassserstoff entstanden, der auch an dem Wasserbeschlag des Verbrennungskolbens zu erkennen war.

7. Einwirkung von Natrium auf Kaliumtitanfluorid.

Entsprechend dem Ansatz mit Magnesium, wurden diesmal

$^{8}/_{10}$ Mol = 18,5 g Na mit
$^{1}/_{10}$ „ = 24,0 g K_2TiF_6

zusammengegeben und unter einer Kochsalzdecke im Rössler-Ofen erhitzt.

Die dabei erhaltene Sintermasse wurde zerstossen und ergab mit verdünnter Salzsäure eine starke Wasserstoffentwickelung. Mit Lauge entwickelte sich daneben Ammoniak, woraus auf Titanstickstoff geschlossen werden darf.

Längere Zeit mit starker Salzsäure behandelt, hinterbleibt ein schmutzig dunkelblaues Pulver, das sich schlammig anfühlt und nicht den Eindruck eines ursprünglichen Körpers, sondern den eines Zersetzungsproduktes macht.

Von Kalilauge wird es unter Flockenbildung zersetzt, in schwachen Säuren ist es nur wenig löslich, zeigt aber mit Wasserstoffsuperoxyd Titan an.

Es handelt sich also anscheinend um niedere Oxyde des Titans, die sich aus dem ursprünglichen Produkt durch Zersetzung gebildet haben.

Auch ein Ansatz mit nur 9,2 g Natrium, d. h. ohne Überschuss, hatte den gleichen negativen Erfolg, unter Gewinnung des nämlichen Produktes.

Nun wurde ein Tiegel wieder mit 24 g K_2TiF_6 und 9,2 g Na und 40 g Kochsalz als Decke beschickt und in den heissen Ofen eingebracht. Als dann der Tiegel von aussen her rot wurde, goss ich 100 g geschmolzenes möglichst heisses Kochsalz zu, um das Reaktionsgemenge ganz sicher gegen eine Einwirkung von Stickstoff und Sauerstoff zu schützen.

Diesmal fanden sich ganz zu unterst in der Schlacke wenige, winzige Krystalle von blauvioletter Farbe und anscheinend regulärem Habitus. Die übrige Schlacke war wie sonst.

Nachdem bei den vorstehenden Versuchen nur gesinterte Massen zu erzielen gewesen waren, versuchte ich es durch Zugabe eines leicht schmelzenden Metalls, wie Kupfer, Blei, Silber, bei denen eine Beteiligung an der Reaktion ausgeschlossen erschien, einen Regulus zu erhalten. So wurde der Ansatz von 24 g Titan-Salz und 10 g Natrium mit 64 g Kupfer, ein andermal mit 104 g Blei verschmolzen. Bei beiden Versuchen erhielt ich in der Schlacke die eben erwähnten Krystalle, aber wieder nur wenige; in das schlecht verschmolzene Metall war kein Titan eingedrungen.

Auch als ich bei Wiederholung dieses letzten Versuches in den schon heissen Tiegel die diesmal

vorher geschmolzenen 104 g Blei zugoss, blieb die beabsichtigte Wirkung aus. Eine Extraktion der Schmelze durch das flüssige Blei gelang nicht; denn es zeigte sich beim Auflösen in Salpetersäure, dass das Blei keine Spur Titan enthielt.

Endlich probierte ich es noch, statt des Bleis, mit 11 g Silber. Ein richtiger Regulus wurde dabei nicht gebildet; dazu hätte wahrscheinlich mehr Silber angesetzt werden müssen; aber dies wenige Silber, das die ganze Reaktionsmasse durchsickern musste, enthielt auch keine Spur von Titan, darum wurde wieder die Schlacke untersucht. Sie wurde erst zerstossen, mit Wasser ausgeschlämmt, und dann die schwersten Bestandteile, die diesmal mehr von jenen blauvioletten Kryställchen enthielten, mit Methylenjodid behandelt. Es waren einige grössere Stückchen darunter, die wenigstens ein genaues Betrachten unter dem Mikroskop und die Feststellung des regulären Habitus gestatteten. Doch waren es auch diesmal nur ca. 0,3 Gramm; es wurde die leichte Löslichkeit in Flusssäure konstatiert und qualitativ nachgewiesen, dass sie zwar Titan, aber kein anderes Metall (z. B. Silber enthielten. Ob es sich aber um eine Titan-Stickstoffverbindung handelt, wie ich vermute, (auf Grund der Form und der Ammoniak-Entwickelung bei der einen Schmelze), konnte leider nicht nachgewiesen werden, da alle Wiederholungen des Versuchs misslangen und so kein Analysenmaterial gewonnen werden konnte.

8. Einwirkung von Aluminium-Pulver auf Kaliumtitanfluorid.

Nach dem Goldschmidtschen Rezept wurden 80 g Titandioxyd (= 1 Mol) mit der gerade aus-

reichenden Menge, nämlich 36 g Aluminiumpulver (= $^4/_3$ Mol) zusammengegeben und das Gemisch im Ofen erhitzt, wobei es langsam durchglühte und eine braungelbliche Sintermasse hinterliess. Diese entwickelte schon mit Wasser ein brennbares Gas, das roch wie unreines Calciumcarbid, und überzog sich unter Wasser mit einer weissen Oxydschicht.

Das Produkt wurde zermahlen, mit Wasser ausgeschlämmt und bei 125° getrocknet. Ausbeute: 80 g.

Dieses gereinigte Produkt entwickelt mit Salzsäure Wasserstoff. Einmal glaubte ich auch, bräunliche Nebel bei der Verbrennung sich bilden zu sehen, aber es war kein Titan nachweisbar und ein zweites Mal konnte ich diese Erscheinung nicht beobachten.

9. Versuche zur Darstellung von Titanmetallen.

Da das Wöhlersche Verfahren der Silicium-Darstellung so ausserordentlich leicht einen wohlgeformten Regulus sich bilden lässt, in welchem sich auch das Silicium mit anderen Metallen, namentlich Chrom, in Reaktion bringen lässt, machte ich analoge Versuche mit Titan.

a. Versuch mit Chrom und Aluminium.

7,4 g $K_2Cr_2O_7$ (= $^1/_{20}$ Mol)
24,0 g K_2TiF_6 (= $^1/_{10}$ Mol)
45,0 g Al (in Stücken) d. h. einem Überschuss von 36 g

unter einer Kochsalzdecke im Rösslerofen geschmolzen. Der Regulus wog 39,1 g (statt 45,9) und zeigte direkt makrokrystallinische Einschlüsse. Er wird auf dem

Wasserbad mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die Lösung ist grün. Das Auslösungsprodukt hat zwar im grossen ganzen krystallinische Form, es war aber nicht zu vermeiden, dass die Kanten und glatten Flächen vom Lösungsmittel angefressen wurden; so musste von einer genauen Konstatierung der quantitativen Zusammensetzung Abstand genommen werden. Von warmer Salz- oder Salpetersäure wurde das Produkt stark angegriffen, doch auch ganz konzentriert angewendet, lösten diese Säuren den Körper nur sehr schwer völlig auf, sehr leicht und restlos dagegen Flusssäure und konzentrierte Schwefelsäure; wenn je mit letzteren Flocken entstanden, so verschwanden sie sicher durch Eingiessen in Wasser und Stehenlassen. (Dies ist eine bei Titan häufige Erscheinung). Nachgewiesen wurde qualitativ neben Titan Aluminium und Chrom. Es war also jedenfalls eine Titanverbindung mit Aluminium und Chrom entstanden.

b. Versuch mit Uran und Aluminium.

Ansatz:

24 g K_2TiF_6 10,5 g Uranylacetat 30 g Al	}	mit Kochsalz überdeckt

Es resultierte ein ganz homogener, sehr spröder Regulus, der schön krystallinische Struktur zeigte. Bei seiner Zersetzung mit verdünnter Salzsäure erhält man ein Produkt, welches keine scharfen Kanten mehr zeigt und ausserordentlich oxydabel ist; Überschichtung mit Wasser und sogar mit Alkohol schützte fast gar nicht, nach kurzer Zeit war schon deutlich eine Oxydation zu konstatieren. Qualitativ waren Titan, Uran und Aluminium neben einander nachweisbar;

ich hatte mich also auch hier in meinen Erwartungen nicht getäuscht: es war ein Uran-Aluminiumtitanid entstanden.

10. Darstellung von Aluminium-Titanid.

1. Versuch.

24 g K_2TiF_6 (= $^1/_{10}$ Mol),
45,9 g Al

wurden im Perrot-Ofen verarbeitet. Der Regulus von 47,0 g (statt 47,1 g) war sehr schlecht durchgeschmolzen, wurde mit kalter Salzsäure (1 : 9) behandelt und hinterliess ein krystallinisches Auslösungsprodukt, das von warmer oder konzentrierter Salzsäure total aufgelöst wird. Salpetersäure wirkt stark oxydierend. Die Krystalle sind auch sehr gut löslich in warmer verdünnter Schwefelsäure, bei Luftabschluss mit violetter Farbe, bei freiem Zutritt der Luft gekocht, farblos. Dies Verhalten zeigten sie auch mit Salzsäure.

Das Auslösungsprodukt wurde mit $^4/_{10}$ normaler Natronlauge auf dem Wasserbad behandelt, zuerst mit Wasser, dann mit Essigsäure und schliesslich mit Alkohol gewaschen und noch alkoholfeucht in den Vakuumexsikkator gebracht und hier völlig getrocknet.

I. Analyse:

Das Titan wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat (n. Pisani s. S. 27) bestimmt. Dazu wurde die Substanz unter Luftzutritt mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung eine Stunde lang mit Zink reduziert.

0,1036 g Subst. verbraucht. 7,3 cm^3 $KMnO_4$ (Nf = 0,0960)
entsprechend **32,54% Titan.**

II. Analyse:

Die Substanz wurde unter Luftabschluss 20 Minuten lang mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und direkt titriert.

0,1053 g Subst. verbraucht. 7,6 cm³ $KMnO_4$ (Nf = 0,0960)

entsprechend **33,33 % Titan.**

Da erfahrungsgemäss (s. o. S. 27) zur Reduktion einer Titanoxydlösung andauerndes Kochen erforderlich ist, wobei mehr Gelegenheit zu Verlusten durch Verspritzen gegeben wird, hielt ich die II. Analyse für die richtigere.

Also: 33,33 % Ti (= $^1/_3$)

und 66,67 % Al (= $^2/_3$)

wenn der Körper ausser Titan nur noch Aluminium enthält. Das musste sich aber sofort herausstellen, wenn man durch Abräuchern mit konzentrierter Schwefelsäure die Oxyde sich bilden liess, und wenn dann das dort gefundene Gewicht mit dem aus obigen Analysendaten errechneten übereinstimmte.

So ergaben 0,1347 g Substanz 0,2423 g Oxyde; errechnet wurden entsprechend dem Ergebnis der II. Analyse: 0,2441 g. Differenz: 1,8 mg.

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis:

$$x\,Ti : y\,Al = 1 : 3{,}55$$

d. h., die kleinstmögliche molekulare Formel wäre:

$$Ti_2Al_7.$$

Inzwischen war die Substanz aufgebraucht worden; zur Bestätigung dieser Resultate musste der Körper neu hergestellt werden, und es gelang erst jetzt durch die vorsichtigste, peinlichste Behandlung, die Verbindung in voller Reinheit zu gewinnen, wobei sich dann herausstellte, dass die Substanz von der obigen Zusammensetzung nicht rein war.

2. Versuch. Darstellung von Al_3Ti.

Es wurde also eine Schmelze ausgeführt in denselben Massenverhältnissen wie die vorige, aber mit den doppelten Mengen, um gleich die nötige Ausbeute zu bekominen:

50 g K_2TiF_6
80 g Al.

Obgleich diesmal im Rösslerofen geschmolzen wurde, entstand doch ein durchaus inhomogener Regulus, der nicht zu verarbeiten war, schon von feuchter Luft oxydiert wurde und äusserlich keine krystallinische Struktur zeigte.

Darum wurde wieder wie früher mit kleineren Mengen gearbeitet, diesmal auch weniger Aluminium verwendet:

auf 24 g K_2TiF_6 ($= 1/10$ Mol)
nur 30 g Al.

Der Regulus wiegt 26 g statt 31,2 g und ist keine kompakte Masse, sondern vielmehr innen napfartig hohl, er ist spröde und schmutziggrau und wird darum noch einmal umkrystallisiert; dabei wird folgendermassen verfahren:

20 g Aluminium werden unter einer Kochsalzdecke zum Schmelzen gebracht und der zerschlagene Regulus in Stücken hineingeworfen: es resultierte ein schöner Regulus von 42,5 g (statt 46 g) mit äusserlich sichtbaren makroskopischen Krystalleinlagerungen. Er wird verarbeitet wie der folgende, aber das Auflösungsprodukt enthält schwarze Blättchen beigemengt, die nicht zu entfernen sind.

Die nächste Schmelze wird darum von vorn herein wieder mit mehr Aluminium angesetzt:

24 g K_2TiF_6 (entspr. 4,8 Ti)
45,5 g Al.

Diesmal erhielt ich direkt einen tadellosen Regulus von 46,5 g mit sehr deutlicher Krystalleinlagerung und zwar besonders nach der oberen Fläche des Regulus zu, nach der Spitze hin ist eine starke Verarmung an Krystallen zu konstatieren.

Da die Krystalle (ganz scharf umrissene dünne Blättchen) von Säure auch in ziemlicher Verdünnung stark angegriffen werden, wurde versucht, mit Natronlauge auszulösen, da diese erst bei längerem Einwirken in der Wärme die Krystalle selbst angreift. Eine etwa $^1/_2$ normale Natronlauge wirkt erst ganz gut, dann tritt Stocken ein, weil in den tiefer liegenden Regulusschichten das zu lösende Aluminium angereichert ist; darum wird jetzt eine stärkere Lauge ($^1/_1$ normal) verwendet. Bei all' dem ist zu beachten, dasss der mit Lauge befeuchtete Regulus nicht mit der Luft in Berührung kommt, da sich sonst eine Oxydhaut bildet, die nur zusammen mit den Krystallen zerstörbar ist.

Zunächst wurde die oberste schöne Krystallschicht ausgelöst und analysiert. Die Analyse wurde so ausgeführt, dass man die Substanz unter Luftausschluss in verdünnter Schwefelsäure löste mit einem Permanganat-Überschuss versetzte und mit Thiosulfat zurücktitrierte. Es wurde nicht, wie oben, die reduzierte Lösung direkt mit Permanganat austitriert, um den durch die grosse Empfindlichkeit der reduzierten Titanlösung gegen Luftsauerstoff bedingten Fehler zu vermeiden.

Analyse:
0,1061 g Substanz verbrauchten so:

8,5 cm³ $KMnO_4$ (Nf = 0,0965)
entsprechend 37,19% Ti
bezw. 62,81% Al

(angenommen, dass der Körper nur Ti und Al enthält.)

Das daraus berechnete Atomverhältnis ist diesmal:

$$Ti : Al = 1 : 2{,}998$$

und die molekulare Formel ist: $(Al_3Ti)_x$ mit 37,17% Ti und 32,83% Al.

Daraus berechnet sich die Summe der Oxyde zu:

$$\left.\begin{array}{r} 61{,}90\%\ TiO_2 \\ +\ 118{,}50\%\ Al_2O_3 \end{array}\right\} = 180{,}4\%.$$

Bei einer Substanzmenge von 0,0581 g wären da 0,1048 g Oxyde zu erwarten, und gefunden wurde durch Abräuchern: 0,1060 g. (Differenz 1,2 mg).

Die schönen Krystalle waren aber inzwischen aufgebraucht worden und die Aufarbeitung des Restproduktes war mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Das Waschwasser blieb bei Luftzutritt immer milchig, weshalb schliesslich mit Essigsäure neutralisiert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, verrieben und mit Alkohol geschlämmt wurde. Dies Produkt wurde schliesslich noch einmal mit Natronlauge im Wasserbad behandelt, weil den Krystallen deutlich noch zu viel Aluminium anhaftete, und verunglückte bei dieser letzten Reinigung, weil die Lauge etwas zu stark war und zu lange einwirken durfte, nachdem der Ti-Gehalt von 33,4% schon bis auf 36,3% gestiegen war.

Es wurde also wieder eine Schmelze gemacht, und zwar genau wie die zuletzt behandelte, die auch einen Regulus vom nämlichen Aussehen gewinnen

liess. Die Krystalle wurden wieder mit Natronlauge ausgelöst und wie die aus der vorigen Schmelze herauspräparierten analysiert; es verbrauchten:

0,078 g Substanz 5,8 cm³ $KMnO_4$ Nf = 0,0965)
entsprechend **34,52%** **Ti.**

Da dies Resultat im Vergleich mit dem zuletzt erwähnten nicht befriedigte, so wurde mit Methylenjodid (50 g + 3 Tropfen Äther) gereinigt; nunmehr verbrauchten:

0,0837 g Substanz 6,5 cm³ $KMnO_4$ (Nf = 0,0965)
gleichbedeutend mit **36,1%** **Ti.**

Bei diesen beiden letzten Analysen wurden beim Auflösen in warmer verdünnter Schwefelsäure beobachtet, dass zuerst eine lebbafte, kleinblasige Gasentwicklung eintrat, die fast wie eine Trübung aussah und bald wieder aufhörte, und dass die eigentliche Zersetzung erst bei höherer Temperatur, in der Nähe des Siedepunkts der Lösung erfolgte. Hieraus, sowie aus dem zu niedrigen Ausfall der Titration war zu schliessen, dass das Produkt noch ungebundenes Aluminium enthielt.

Nach einer dementsprechend mit warmer, verdünnter Schwefelsäure unternommenen Vorbehandlung zeigte der Körper eine der Formel Al_3Ti entsprechende Zusammensetzung:

1. 0,1306 g Substanz verbrauchten 10,4 cm³ $KMnO_4$ (Nf = 0,0965)
entsprechend **37,0%** **Titan.**
2. 0,1207 g Substanz verbrauchten 9,7 cm³ $KMnO_4$ (Nf = 0,0965)
entsprechend **37,3%** **Titan.**

Daraus der Mittelwert ist: 37,15% und aus der Formel Al_3Ti berechnet sich = 37,17%.

Während bisher die Krystalle immer mit Anlauffarben überzogen waren, sind sie jetzt blank, silberweiss glänzend. Unter dem Mikroskop erkennt man Blättchen mit scharfen, nicht zerfressenen Rändern.

Auch die Oxydbestimmung durch Abräuchern mit Schwefelsäure gab befriedigende Werte:

		berechnet für 180,4 %
0,0964 g Subst. lieferten	0,1760 g Oxyde	0,1739 g
und		
0,0857 g „	„ 0,1557 g „	0,1546 g

Analyse durch Wasserstoffentwickelung.

Da die Substanz ausserordentlich oxydabel ist und das Erhitzen mit Wasser (zur Luftaustreibung) bedenklich schien, wurde die Analyse in folgender Weise ausgeführt:

Die trockene Substanz wurde in einen Rundkolben eingegeben, die Luft mit getrockneter Kohlensäure verdrängt, die zur Zersetzung nötige Säure oder Lauge durch einen Tropftrichter zugegeben, 15–40 Minuten gekocht und der über Lauge aufgefangene Wasserstoff über Wasser abgelesen.

Bei einem zur Orientierung mit Lauge gemachten Rohversuch entwickelte sich aus

0,1 g Substanz ca. 110 cm³ Wasserstoffgas.

I. Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure:

0,0768 g Substanz gaben:

89,8 cm³ feuchten Wasserstoff bei 20° und 754 mm
entsprechend
80,6 cm³ trockenen „ „ 0° „ 760 „

II. Zersetzung mit Kalilauge (500 g KOH zu 500 cm³ gelöst):

0,0742 g Substanz gaben:

94,0 cm³ feuchten Wasserstoff bei 21,4° und 752 mm entsprechend

83,8 cm³ trockenen „ „ 0° „ 760 „

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen für die Konstitution folgende Schlüsse zu:

Von 1 Mol. Al_3Ti können bei der Zersetzung mit Säure im Ganzen 12 Äquivalente Wasserstoff entwickelt werden, denn da hierbei Titanhydrooxydul in Lösung auftritt, gilt die Gleichung:

$$Al_3Ti + 12\ HOH \rightarrow Ti(OH)_3 + 3\ Al(OH)_3 + \mathbf{12}\ H$$

Vergleicht man nun die gefundene Wasserstoffmenge mit der den 12 Äquivalenten entsprechenden, so ergibt sich, dass 80,6 cm³ gefunden wurden statt 79,8; die Differenz (0,8 cm³) ist sehr klein und sehr erklärlich, wenn man bedenkt, dass auch die sauren Lösungen, wenn auch nur äusserst langsam, Wasserstoff entwickeln. (Vergl. Abschnitt über Autoxydation S. 36).

Da das Titanoxydul durch Lauge in der Wärme glatt in titansaures Alkali verwandelt wird unter Freiwerden von 1 Äquivalent Wasserstoff auf je 1 Atom Titan, so gilt hier die Gleichung:

$$Al_3Ti + 13\ HOH = Ti(OH)_4 + 3\ Al(OH)_3 + \mathbf{13}\ H$$

Vergleicht man wiederum die bei II gefundene Menge mit der für 13 Äquivalente berechneten, so ergibt sich, dass statt 83,5 hier 83,8 cm³ gefunden wurden.

Diese Resultate sind also der Formel Al_3Ti genau entsprechend. Eine weitere Diskussion ist oben im allgemeinen Teil gegeben.

Lebenslauf.

Ich, Karl Gustav Paul Richter, wurde am 20. Mai 1878 zu Pforzheim (grossherzogl. badisches Bezirksamt gleichen Namens) geboren als Sohn des Chemikers Dr. Adolf Richter und seiner Ehefrau Sophie geb. Dennig, und bald darnach protestantisch getauft. Am Ende des sechsten Lebensjahres (Ostern 1884) kam ich in die Hüttnersche Privatelementarschule und nach dreieinhalb Jahrén (Herbst 1887) weiter in das Gymnasium zu Pforzheim, das ich Ostern 1893 verliess um nun das Gymnasium zu Schwäbisch-Hall zu besuchen. Hier waren es besonders die Herren Gymnasialprofessoren Dr. Kolb und Ludwig und der jetzige Oberpräceptor Bruckmann, die auf mich fördernd einwirkten.

Nachdem ich mir eben in Hall das akademische Reifezeugnis erworben hatte (Herbst 1897) genügte ich sofort meiner militärischen Dienstpflicht und zwar zu München beim k. bayr. 1. Feldart.-Regt. „Prinzregent Luitpold"; zugleich belegte ich ein Kolleg des Herrn Prof. Dr. Hertwig an der dortigen Universität. Herbst 1898 ging ich an die technische Hochschule„ Friderici-ana" zu Karlsruhe i. B. Hier besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren: Prof. Dr. Böhtlingk, Bunte,

Dieckhoff, Drews, Eitner, Engler, Futterer, Kindermann, Leblanc, Lehmann, Lindner, Scholl, Tröltsch und Wöhler,

An der Universität zu Würzburg, wohin ich Herbst 1902 übersiedelte, genoss ich den Unterricht der Herren Prof. Dr. Beckenkamp, Boveri, Hantzsch, Manchot, Medicus, Reitzenstein, Stöhr, Tafel und Wien.

Für die Kenntnisse die ich mir unter der Leitung dieser meiner hochverehrten Lehrer erwerben durfte. möchte ich hier den gebührenden Dank aussprechen.

In den letzten vier Semestern habe ich nun an hiesiger Universität behufs Erlangung der Doktorwürde unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Manchot vorliegende Arbeit angefertigt. Meine Studienzeit findet ihren Abschluss durch die mündliche Promotionsprüfung am 27. Juli 1906.